

TWO-LAYER FLEXIBLE PRINTED CIRCUIT SUBSTRATE AND ITS MANUFACTURE

Publication number: JP2000261113 (A)

Publication date: 2000-09-22

Inventor(s): YAMAMORI YOSHIYUKI; YASUDA HIROYUKI

Applicant(s): SUMITOMO BAKELITE CO

Classification:

- **international:** H05K1/03; B32B27/34; H05K1/03; B32B27/34; (IPC1-7): H05K1/03; B32B27/34; H05K1/03

- **European:**

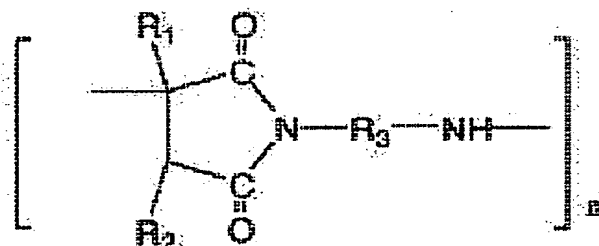
Application number: JP19990059917 19990308

Priority number(s): JP19990059917 19990308

Abstract of JP 2000261113 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To readily obtain a highly reliable two-layer flexible printed circuit board in a mild condition by forming a male imide resin layer comprising a repeating unit expressed by a specified formula directly on a conductor foil surface.

SOLUTION: A maleimide resin layer comprising a repeating unit expressed by a formula is formed directly on a conductor foil surface. In the formula, each of R₁, R₂ expresses one kind selected from a group consisting of hydrogen, alkyl group, phenyl group and displaced phenyl group and they can be the same or different from each other. R₁ expresses a dihydric aromatic group. Since male imide resin is excellent in flexibility, it can be extremely readily adjusted by a mild process at a low temperature by using monomer mixture of easy-to-handle powder as a starting substance.; Therefore, a two-layer flexible printed circuit board can be readily manufactured by using the maleimide resin solution.



Family list**1** application(s) for: JP2000261113 (A)**1 TWO-LAYER FLEXIBLE PRINTED CIRCUIT SUBSTRATE AND ITS MANUFACTURE****Inventor:** YAMAMORI YOSHIYUKI ; YASUDA HIROYUKI**Applicant:** SUMITOMO BAKELITE CO**EC:****IPC:** H05K1/03; B32B27/34; H05K1/03; (+4)**Publication info:** JP2000261113 (A) — 2000-09-22

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-261113
(P2000-261113A)

(43)公開日 平成12年9月22日(2000.9.22)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマート* (参考)
H 0 5 K 1/03	6 7 0	H 0 5 K 1/03	6 7 0 A 4 F 1 0 0
	6 1 0		6 1 0 N
			6 1 0 S
B 3 2 B 27/34		B 3 2 B 27/34	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)			

(21)出願番号 特願平11-59917

(22)出願日 平成11年3月8日(1999.3.8)

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社
東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72)発明者 山森 義之

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(72)発明者 安田 浩幸

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内Fターム(参考) 4F100 AB17A AB17C AB33A AB33C
AK49B BA02 BA03 BA10A
BA10C EH46 GB43 JG01A
JG01C JJ03 JK01 JK08
JK13

(54)【発明の名称】 2層フレキシブルプリント回路用基板およびその製造方法

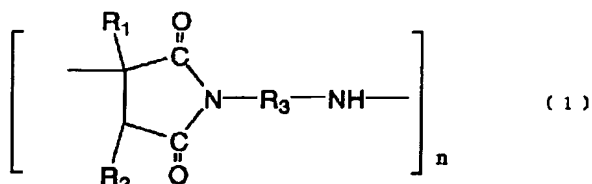
(57)【要約】

【課題】 柔軟性を持つと共に、耐熱性、機械的強度に優れたマレイミド系樹脂層を、導体箔面上に直接形成することにより、信頼性の高い片面および両面2層フレキシブルプリント回路用基板を提供する。

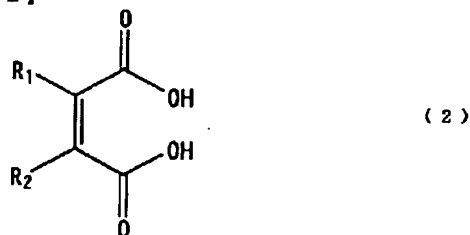
【解決手段】 一般式(2)で表されるマレイン酸類縁体粉末と、ジアミン粉末とを、モル比が1:1になるように固体状態で混合した後、該混合物を固体状態のまま80~200℃で加熱処理することにより、一般式

(1)で表される繰り返し単位を含むマレイミド系樹脂を調製し、これを極性溶媒に溶解して得られる溶液を、導体箔面上に直接塗布し、加熱乾燥させる。またさらには、得られた片面回路用基板の樹脂層側に他の導体箔を重ね、もしくは、2枚の片面回路用基板の樹脂層同士を合わせて熱圧着し、両面回路用基板とする。

【化1】



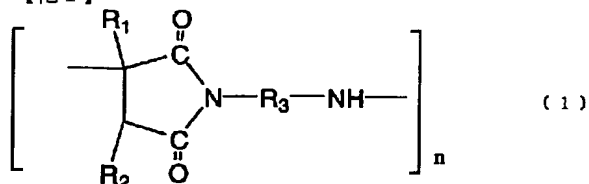
【化2】



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1) で表される繰り返し単位を含むマレイミド系樹脂層が、導体箔面上に直接形成されていることを特徴とする、片面または両面 2 層フレキシブルプリント回路用基板。

【化 1】

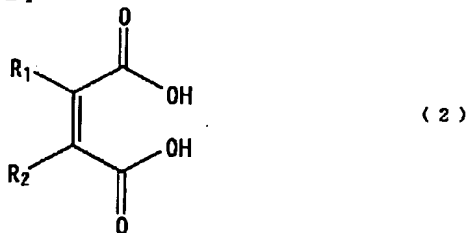


式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ、水素、アルキル基、フェニル基、および置換フェニル基からなる群から選ばれた 1 種を表し、互いに同一であっても異なっても良い。 R_3 は、2 価の芳香族有機基を表す。

【請求項 2】 一般式 (1) で表される繰り返し単位を含むマレイミド系樹脂を、極性溶媒に溶解して得られるマレイミド系樹脂溶液を、導体箔面上に直接塗布し、加熱乾燥させることによって得られることを特徴とする、片面 2 層フレキシブルプリント回路用基板の製造方法。

【請求項 3】 一般式 (1) で表される繰り返し単位を含むマレイミド系樹脂溶液が、一般式 (2) で表されるマレイン酸類縁体粉末と、ジアミン粉末とを、モル比が 1 : 1 になるように固体状態で混合した後、該混合物を固体状態のまま 80 ~ 200 °C で加熱処理することにより調製されたものであることを特徴とする、請求項 2 記載の片面 2 層フレキシブルプリント回路用基板の製造方法。

【化 2】



【請求項 4】 請求項 2 または請求項 3 記載の方法により製造された、片面 2 層フレキシブルプリント回路用基板の樹脂層側に、他の導体箔を重ねて熱圧着することを特徴とする、両面 2 層フレキシブルプリント回路用基板の製造方法。

【請求項 5】 請求項 2 または請求項 3 記載の方法により製造された、2 枚の片面 2 層フレキシブルプリント回路用基板の、樹脂層同士を合わせて熱圧着することを特徴とする、両面 2 層フレキシブルプリント回路用基板の製造方法。

【請求項 6】 マレイン酸類縁体が、マレイン酸であることを特徴とする、請求項 3 ないし請求項 5 のいずれかに記載の、2 層フレキシブルプリント回路用基板の製造

方法。

【請求項 7】 ジアミンが、4, 4'-ジアミノジフェニルメタンであることを特徴とする、請求項 3 ないし請求項 5 のいずれかに記載の、2 層フレキシブルプリント回路用基板の製造方法。

【請求項 8】 導体箔が銅箔であることを特徴とする、請求項 1 ないし請求項 5 のいずれかに記載の、2 層フレキシブルプリント回路用基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐熱性と柔軟性に優れた 2 層フレキシブルプリント回路用基板、およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 柔軟なフィルム状の基板上に導体層を形成した金属・樹脂複合体は、導体層で配線を形成し、フレキシブルプリント配線板用基板等として、屈曲性や省スペース性を要する電気・電子機器などの配線に広範囲に使われている。

【0003】 近年、特に携帯電話、ノート型コンピューター、ビデオカメラ等の軽薄短小化が進み、これらの普及にますます拍車がかかっている。その一方で、フレキシブルプリント配線板に対する高信頼性、ファインピッチ化、高耐熱性の要求も強くなりつつある。従来のフレキシブルプリント配線板用基板では、ポリイミドフィルム等の基材と銅箔等の配線層を、エポキシ樹脂等の接着剤で挟んだ構造のもの (3 層フレキ) が使用されていた。しかし、高信頼性等の要求を満足させるためには、構成材料中のポリイミドフィルムは、耐熱性が高く電気絶縁性に優れているのに対して、比較的耐熱性の低い接着剤層の物性がネックになっていた。

【0004】 そこで、配線層がこのような接着剤を介さずに、基材であるポリイミドに直接接している、いわゆる 2 層フレキシブルプリント回路用基板 (2 層フレキ) が開発された。この 2 層フレキの製法には、ポリイミド前駆体 (ポリアミック酸) 溶液を金属箔上に塗布し、加熱乾燥・硬化を行なうキャスト法と、ポリイミドフィルム上に金属を蒸着することにより導体層を形成する蒸着法とがある。しかし、各々の製造工程中、従来の全芳香族線状ポリイミド前駆体 (ポリアミック酸) 溶液を用いるキャスト法では、塗布後の高温での乾燥工程、蒸着法では蒸着の各工程で、高性能かつ大規模な製造装置を必要とし、製造コストが従来のそれと比較して大きくなってしまふ欠点を有している。

【0005】 一方、前記の 3 層フレキでも、接着剤として熱可塑性のポリイミド樹脂の使用も考えられているが、どうしても接着加工温度が高くなってしまい、その製造装置はそれなりに大規模なものになってしまう。この接着剤に低温加工性を付与するために、ポリイミド樹脂のガラス転移温度を下げると、ポリイミド樹脂の耐熱

性という特徴を十分に生かすことができないという問題点があった。

【0006】さらに、従来のビスマレイミド樹脂を接着剤として3層フレキを製造することも考えられるが、ビスマレイミド樹脂単独の硬化物は非常に脆いので、単独での使用には耐えない。ジアミン、アリル化合物等の可撓性を備えた変性剤により変性した場合でも、完全に脆さを解消するには至らず、柔軟性を売り物にするフレキシブルプリント回路用基板としては用いることができなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のフレキシブルプリント回路用基板のこのような問題点に鑑み、鋭意検討した結果なされたもので、柔軟性を持つと共に、耐熱性、機械的強度に優れたマレイミド系樹脂層を、導体箔面上に直接形成することにより、信頼性の高い2層フレキシブルプリント回路用基板を、マイルドな条件で容易に得ることを目的としたものである。

【0008】

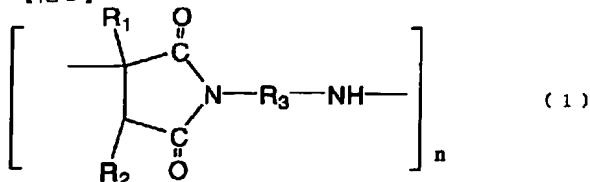
【課題を解決するための手段】即ち本発明は、一般式

(1) で表される繰り返し単位を含むマレイミド系樹脂層が、導体箔面上に直接形成されていることを特徴とする、片面または両面2層フレキシブルプリント回路用基板であり、また、一般式(2)で表されるマレイン酸類縁体粉末と、ジアミン粉末とを、モル比が1:1になるように固体状態で混合した後、該混合物を固体状態のまま80~200℃で加熱処理することにより、一般式

(1) で表される繰り返し単位を含むマレイミド系樹脂を調製し、これを極性溶媒に溶解して得られるマレイミド系樹脂溶液を、導体箔面上に直接塗布し、加熱乾燥させることを特徴とする、片面2層フレキシブルプリント回路用基板の製造方法、またさらには、得られた片面2層フレキシブルプリント回路用基板の樹脂層側に他の導体箔を重ね、もしくは、2枚の片面2層フレキシブルプリント回路用基板の樹脂層同士を合わせて、熱圧着することを特徴とする両面2層フレキシブルプリント回路用基板の製造方法である。

【0009】

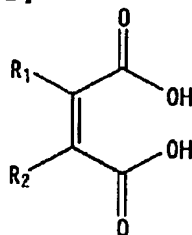
【化1】



式中、R₁、R₂はそれぞれ、水素、アルキル基、フェニル基、および置換フェニル基からなる群から選ばれた1種を表し、互いに同一であっても異なっても良い。R₃は、2価の芳香族有機基を表す。

【0010】

【化2】



(2)

【0011】

- 10 【発明の実施の形態】本発明は、前記一般式(2)で表されるマレイン酸類縁体粉末と、ジアミン粉末とを、モル比が1:1になるように固体状態で混合した後、その混合物を固体状態のまま80~200℃で加熱処理することにより得られる、マレイミド系樹脂の溶液を、キャスト用樹脂として導体箔面上に直接形成することを骨子とするが、マレイン酸類縁体としては、マレイン酸、シトラコン酸を例示することができる。中でも特に、マレイン酸が好ましい。その理由は、加熱反応時における反応性が高いこと、および安価であることである。
- 20 マレイン酸類縁体は、単独で用いても良く、2種類以上を組み合わせて用いても良い。

- 【0012】本発明において用いるジアミンとしては、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノメシチレン、4,4'-メチレンジ-ortho-トルイジン、4,4'-メチレンジ-2,6-キシリジン、4,4'-メチレンジ-2,6-ジエチルアニリン、2,4-トルエンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、3,3'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルフォン、3,3'-ジアミノジフェニルスルフォン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、ベンジジン、3,3'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメトキシベンジジン、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(p-β-アミノ-t-ブチルフェニル)エーテル、ビス(p-β-メチル-δ-アミノペンチル)ベンゼン、p-ビス(2-メチル-4-アミノペンチル)ベンゼン、1,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン、2,4-ビス(β-アミノ-t-ブチル)トルエン、2,4-ジアミノトルエン、m-キシレン-2,5-ジアミン、p-キシレン-2,5-ジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、2,6-ジアミノピリジン、2,5-ジアミノピリジン、2,5-
- 40
- 50

ジアミノ-1,3,4-オキサジアゾール、1,4-ジアミノシクロヘキサン、ピペラジン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2,5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、3-メトキシヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、2,5-ジメチルヘプタメチレンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、4,4'-ジメチルヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス-4-(4-アミノフェノキシ)フェニルスルホン、ビス-4-(3-アミノフェノキシ)フェニルスルホンなどを挙げることができる。

【0013】これらの中でも、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、3,3'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、3,3'-ジアミノジフェニルエタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテルが好ましい。その中でもさらに、4,4'-ジアミノジフェニルメタンが、反応性、コストの点からより好ましい。上記のジアミンは、単独で用いても良く、2種類以上を組み合わせ用いても良い。

【0014】本発明におけるマレイミド系樹脂の合成は、マレイン酸類縁体とジアミンの1:1粉体混合物を、固体状態のまま80~200℃の範囲で加熱・反応させることによって行なわれるが、200℃以上の高温で加熱処理するときは、反応は早い、副反応による部分ゲル化が顕著になり、溶剤に不溶な部分を含むものとなる。一方、加熱温度が80℃未満では、反応速度が急激に低下し、未反応物の残存が起こり高分子量の樹脂が得られない。得られた樹脂は、従来のマレイミド樹脂と同様に粉碎して粉末状レジンとし、溶剤に溶かしてワニスとして使用できる。樹脂は更に加熱することにより硬化するが、ビスマレイミド単独の硬化物やジアミンを添加したビスマレイミドの硬化物に比べて、靱性の優れた硬化物が得られる。

【0015】このマレイミド系樹脂を粒径が2mm以下に粉碎し、非プロトン性極性溶媒に溶解して、マレイミド系樹脂溶液を得る。マレイミド系樹脂を粉碎する方法は、カッティングミル、ボールミル等通常の粉碎機を使用することができる。粒径が2mmより大きいと、溶媒への溶解時に溶け残りが出たり、完全に溶解しきるまでかなりの時間を要するので適当ではない。さらに樹脂の溶解を容易にするために、樹脂が特性を損なわない範囲で、溶媒をその沸点以下の温度に加熱しておいて、樹脂を溶かしても構わない。

【0016】ワニスの調製に使用する有機溶媒は特に限定されないが、非プロトン性極性溶媒が好ましく、この種の代表的な溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルメトキシアセトアミド、ジメチルスルフォキシド、ヘキサメチルフォスホアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ピリジン、ジメチルスルホン、テトラメチルスルホン、γ-ブチラクトン等を挙げることが出来る。中でも特に、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンが、マレイミド系樹脂をかなりの分子量まで均一に溶解することが出来るため、より好ましい。

【0017】上記の非プロトン性極性溶媒は、単独で用いても良く、あるいは2種以上を併用した混合溶媒として使用しても良い。また、相溶性のある他の極性溶媒、または非極性溶媒を混合して使用しても良い。

【0018】次に、マレイミド系樹脂溶液を導体箔面上に塗布し、加熱乾燥させたることにより、片面2層フレキシブルプリント回路用基板を得る。得られた片面2層フレキシブルプリント回路用基板の樹脂層側に他の導体箔を重ね、もしくは、2枚の片面2層フレキシブルプリント回路用基板の樹脂層同士を合わせて、熱圧着することにより、両面2層回路用基板を得ることもできる。更に、得られた片面および両面2層フレキシブルプリント回路用基板は、必要に応じてアフターキュアを行ない、マレイミド系樹脂接着剤を十分に硬化させることもできる。

【0019】本発明において用いられる導体箔は、特に限定はされない。銅箔、アルミニウム箔、ステンレス箔等を挙げることができるが、中でも銅箔を用いるのが好ましく、一般的である。

【0020】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を一層具体的に説明するが、本発明はこれらによってなら限定されるものではない。

【0021】(実施例1) マレイン酸116重量部(1mol)の粉体と、4,4'-ジアミノジフェニルメタン198重量部(1mol)の粉体を、乳鉢で均一に混合して、マレイン酸/4,4'-ジアミノジフェニルメタンの固体混合物を得た。この混合物を120℃で2.5時間、乾燥機中で加熱し、マレイミド系樹脂を得た(合成した)。

【0022】得られた溶剤可溶性マレイミド系樹脂150重量部に対して、N-メチル-2-ピロリドン350重量部を加え、樹脂濃度が30重量%となるように、マレイミド樹脂溶液を調製した。この樹脂溶液を用いて、18μmの圧延銅箔の粗化面上に、乾燥後の厚みが25μmとなるように、ダイコーターを用いて塗布し、連続的に100℃/3分、150℃/3分乾燥した後、ロー

ル状に巻き取り、200℃で3時間加熱処理することにより、片面2層フレキシブルプリント回路用基板を得た。

【0023】得られた2層フレキシブルプリント回路用基板は、ピール強度が1.6kgf/cmで、260℃の半田浴槽に1分間ディップしても異常は見られず、優れた半田耐熱性を示した。また、銅張り板そのものの耐折性(MIT法、加重:500g, R=0.8mm)も210回で、柔軟性に富んだ優れた特性を持つフレキシブルプリント回路用基板であった。

【0024】(実施例2)実施例1で得られた溶剤可溶性マレイミド系樹脂溶液を用いて、18μmの圧延銅箔の粗化面上に、乾燥後の厚みが13μmとなるように、ダイコーターを用いて塗布し、連続的に100℃/2分、150℃/2分乾燥し、片面2層フレキシブルプリント回路用基板とした。得られた2枚の片面2層フレキシブルプリント回路用基板の、樹脂層同士を合わせて、ロールラミネータで連続的に熱圧着した後、ロール状に巻き取り、200℃で3時間加熱処理することにより、両面2層フレキシブルプリント回路用基板を得た。

【0025】得られた両面2層フレキシブルプリント回路用基板は、ピール強度が1.5kgf/cmおよび1.6kgf/cmで、260℃の半田浴槽に1分間ディップしても異常は見られず、優れた半田耐熱性を示した。また、銅張り板そのものの耐折性(MIT法、加重:500g, R=0.8mm)は40回で、柔軟性に富んだ優れた特性を持つフレキシブルプリント回路用基板であった。

【0026】(実施例3)実施例1で得られた溶剤可溶性マレイミド系樹脂溶液を用いて、18μmの圧延銅箔の粗化面上に、乾燥後の厚みが25μmとなるように、ダイコーターを用いて塗布し、連続的に100℃/3分、150℃/3分乾燥し、片面2層フレキシブルプリント回路用基板とした。得られた片面2層フレキシブルプリント回路用基板の樹脂層側に、もう1枚の18μm圧延箔の粗化面を重ね合わせて、ロールラミネータで連続的に熱圧着した後、ロール状に巻き取り、200℃で

3時間加熱処理することにより、両面2層フレキシブルプリント回路用基板を得た。

【0027】得られた両面2層フレキシブルプリント回路用基板は、ピール強度が1.2kgf/cmおよび1.6kgf/cmで、260℃の半田浴槽に1分間ディップしても異常は見られず、優れた半田耐熱性を示した。また、銅張り板そのものの耐折性(MIT法、加重:500g, R=0.8mm)は50回で、柔軟性に富んだ優れた特性を持つフレキシブルプリント回路用基板であった。

10 【0028】(比較例1)ビスマレイミド/4,4'-ジフェニルメタン394重量部(1mol)、および4,4'-ジアミノジフェニルメタン198(1mol)重量部を、樹脂濃度が20重量%になるように、N-メチル-2-ピロリドンに溶解し、140℃で1時間、更に180℃で1時間加熱し、ビスマレイミド樹脂溶液を得た。

20 【0029】このビスマレイミド樹脂溶液をマレイミド系溶液として用いて、実施例1と同様の工程で、2層フレキシブルプリント回路用基板を得ようとしたが、樹脂層が脆いため、ロール間を搬送中に樹脂層がポロポロと破碎・剥離してしまい、片面2層フレキシブルプリント回路用基板を得ることができなかった。

【0030】

30 【発明の効果】従来のビスマレイミド樹脂は脆くて、2層フレキシブルプリント回路用基板用樹脂として利用することができないが、本発明におけるマレイミド系樹脂は、極めて柔軟性に富むもので、取り扱い易い粉体のモノマー混合物を出発物質として、マイルドな(処理温度が低い)工程により、極めて容易に調製することができる。しかも、このマレイミド系樹脂溶液を用いれば、容易に2層フレキシブルプリント回路用基板を製造することができるばかりか、原料が安価で、従来の全芳香族ポリイミド樹脂を用いた回路用基板に比べて、非常に安価に2層フレキシブルプリント回路用基板を得ることができる。